

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は、下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月 9日

出願番号  
Application Number: 特願 2003-272331  
[ST. 10/C]: [JP 2003-272331]

出願人  
Applicant(s): JSR 株式会社

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

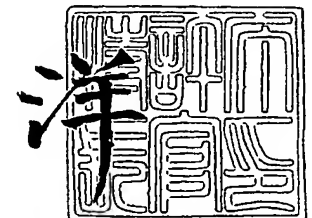
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 J010-10530  
【提出日】 平成15年 7月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
    【氏名】 西川 昭  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
    【氏名】 嶋田 遵生子  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
    【氏名】 横山 建一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004178  
    【氏名又は名称】 J S R 株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100081994  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103218  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 牧村 浩次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100107043  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高畑 ちより  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110917  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 亨  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 014535  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9912908

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

(A) 分子中にフッ素原子を有する共重合体、(B) 分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも 2 つ以上有する化合物、(C) 光感応性酸発生剤、および (D) 溶剤を含有することを特徴とする感光性含フッ素樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記分子中にフッ素原子を有する共重合体 (A) が、

(A1) 含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体から選択される少なくとも 1 種の単量体から導かれる構造単位と、

(A2) 水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシル基含有単量体から選択される少なくとも 1 種の単量体から導かれる構造単位と

を含有する共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性含フッ素樹脂組成物。

## 【請求項 3】

前記分子中にフッ素原子を有する共重合体 (A) が、

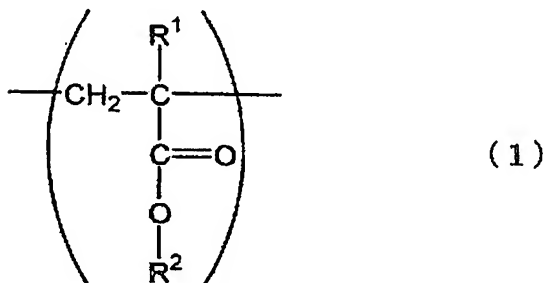
(A3) ビニル化合物、(メタ) アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ) アクリルアミドおよび不飽和ニトリルから選択される少なくとも 1 種の単量体から導かれる構造単位と

さらに含有する共重合体であることを特徴とする請求項 2 に記載の感光性含フッ素樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記構造単位 (A1) が下記式 (1) で表される構造単位であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の感光性含フッ素樹脂組成物：

## 【化 1】

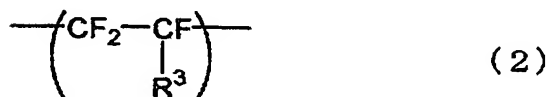


(式 (1) 中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数 2 ~ 20 のフルオロアルキル基を表す)。

## 【請求項 5】

前記構造単位 (A1) が下記式 (2) で表される構造単位であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の感光性含フッ素樹脂組成物：

## 【化 2】



(式 (2) 中、 $\text{R}^3$  は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルコキシ基または塩素原子を表す)。

## 【請求項 6】

前記構造単位 (A2) がフェノール性水酸基を含有する単量体から導かれる構造単位であることを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の感光性含フッ素樹脂組成物。

## 【請求項 7】

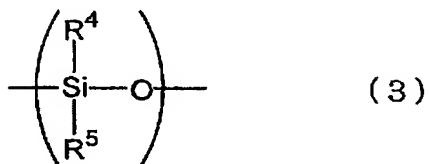
前記分子中にフッ素原子を有する共重合体 (A) が、さらにケイ素原子を含むことを特徴

とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の感光性含フッ素樹脂組成物。

【請求項 8】

前記分子中にフッ素原子を有する共重合体 (A) が、下記式 (3) で表されるシロキサン構造単位を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の感光性含フッ素樹脂組成物：

【化 3】



(式中、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表す。)

【請求項 9】

請求項 1 に記載の感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる防汚性膜。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜が表面に形成された防汚性物品。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性含フッ素樹脂組成物および該組成物から得られる防汚性膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性含フッ素樹脂組成物およびその硬化物（防汚性膜）に関する。より詳しくは、ディスプレイや半導体素子などの表面保護膜（オーバーコート膜）などに用いられる感光性含フッ素樹脂組成物およびその硬化物（防汚性膜）に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、LCD等のディスプレイに用いられるハードコート材には、耐擦傷性に優れたケイ素系ゾルゲル材料や紫外線硬化型樹脂が広く使用されていた。また、電子機器の半導体素子に用いられる表面保護膜などには、耐熱性や機械的特性などに優れたポリイミド系樹脂が広く使用されていた。しかしながら、これらの材料は油や指紋等の汚れの付着防止機能が十分ではなく、ディスプレイでは視認性の低下が、半導体素子では水や汚れ成分の付着による誤作動が、懸念されるという問題があった。このため、防汚性や耐擦傷性などに優れた保護膜を容易に形成することができるような樹脂組成物の開発が望まれていた。

【0003】

一方、フッ素系の感光性樹脂としては、フッ素原子を含有する単量体および水酸基またはエポキシ基を含有する単量体を重合して得られる含フッ素共重合体を含む硬化性樹脂組成物（特許文献1）や、ヘキサフルオロプロピレンと不飽和カルボン酸等との含フッ素共重合体を含む感光性樹脂組成物（特許文献2）が知られている。しかしながら、特許文献1および2には、これらの樹脂組成物から防汚性や耐擦傷性などに優れた保護膜を形成できることは記載されていない。

【特許文献1】特開平10-25388号公報

【特許文献2】特開平10-319593号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、撥水性油成分や指紋などの付着防止および拭き取り特性（防汚性）に優れ、かつ熱衝撃性、密着性等の特性に優れた硬化物、およびそのような硬化物を容易に得るための感光性含フッ素樹脂組成物を提供することを課題としている。さらに、半導体素子を実装する際に、優れたパターンニング性（解像度）も有し、表面保護膜に適した感光性含フッ素樹脂組成物を提供することも課題としている。

【0005】

また、本発明は、このような感光性含フッ素樹脂組成物を硬化させて得られる防汚性膜を提供することも目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、分子中にフッ素原子を有する共重合体を含有する感光性含フッ素樹脂組成物が防汚性等に優れた硬化物を形成できることを見出し、発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、

(A) 分子中にフッ素原子を有する共重合体、(B) 分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物、(C) 光感応性酸発生剤、および(D) 溶剤を含有することを特徴としている。

【0008】

前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)は、

(A1) 含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレ

フィン誘導体から選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位と、  
 (A2) 水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシ基含有単量体から  
 選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位と  
 を含有する共重合体であることが好ましい。

【0009】

前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)は、

(A3) ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メ  
 タ)アクリルアミドおよび不飽和ニトリルから選択される少なくとも1種の単量体から導  
 かれる構造単位を

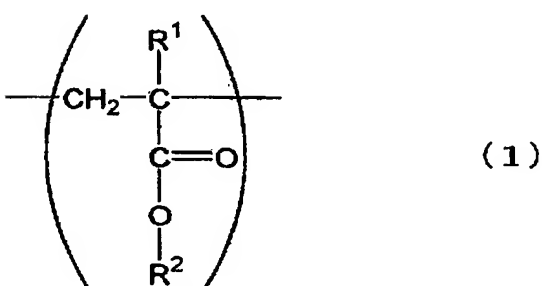
さらに含有する共重合体であることが好ましい。

【0010】

前記構造単位(A1)は下記式(1)で表される構造単位であることが好ましい。

【0011】

【化4】



【0012】

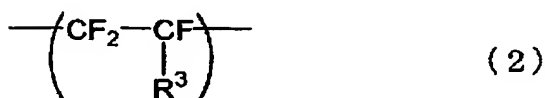
(式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ は炭素数2~20のフルオロアルキル基を  
 表す)。

【0013】

また、前記構造単位(A1)は下記式(2)で表される構造単位であってもよい。

【0014】

【化5】



【0015】

(式(2)中、 $\text{R}^3$ は、フッ素原子、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、炭素数  
 1~10のパーフルオロアルコキシ基または塩素原子を表す)。

【0016】

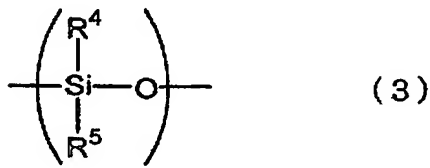
前記構造単位(A2)はフェノール性水酸基を含有する単量体から導かれる構造単位で  
 あることが好ましい。

【0017】

前記分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)は、さらにケイ素原子を含むことが好  
 ましく、下記式(3)で表されるシロキサン構造単位を含むことがより好ましい。

【0018】

【化 6】



【0019】

(式中、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表す。)

【0020】

本発明に係る防汚性膜は、前記感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得ることができる。また、本発明に係る防汚性物品は、前記感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜が表面に形成された防汚性物品である。

【発明の効果】

【0021】

本発明によると、アルカリ現像によるパターンニング性に優れた感光性含フッ素樹脂組成物を得ることができ、さらに、撥水性油成分や指紋などの付着防止あるいは拭き取り性に優れているとともに熱衝撃性、密着性等の特性に優れた硬化物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

#### ＜感光性含フッ素樹脂組成物＞

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、(A) 分子中にフッ素原子を有する共重合体、(B) 分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも 2 つ以上有する化合物、(C) 光感応性酸発生剤、および (D) 溶剤を含有する。また本発明では、必要に応じて、アルカリ可溶性フェノール樹脂、エポキシ樹脂などのオキシラン環含有化合物、金属酸化物粒子、架橋微粒子、密着助剤、増感剤、レベリング剤などのその他添加剤を含有してもよい。

【0023】

以下、本発明に用いられる成分について説明する。

(A) 分子中にフッ素原子を有する共重合体：

本発明に用いられる分子中にフッ素原子を有する共重合体（以下、単に「含フッ素共重合体 (A)」という）は、

(A1) 含フッ素（メタ）アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体から選択される少なくとも 1 種の単量体 (a1) から導かれる構造単位と、

(A2) 水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシル基含有単量体から選択される少なくとも 1 種の単量体 (a2) から導かれる構造単位と、

必要に応じて、(A3) ビニル化合物、(メタ) アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ) アクリルアミドおよび不飽和ニトリルから選択される少なくとも 1 種の単量体 (a3) から導かれる構造単位と

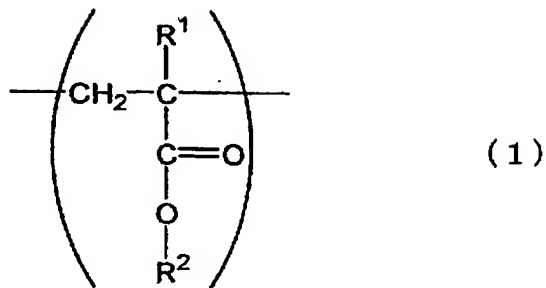
を含有する共重合体が好ましい。

【0024】

このような含フッ素共重合体 (A) のうち、前記構造単位 (A1) が下記式 (1) または (2) で表される構造単位を含有する共重合体が好ましい。

【0025】

【化7】

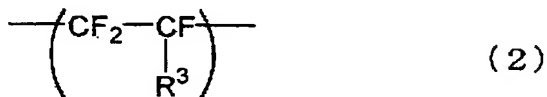


【0026】

(式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ は炭素数2～20のフルオロアルキル基を表す)。

【0027】

【化8】



【0028】

(式(2)中、 $\text{R}^3$ は、フッ素原子、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、炭素数1～10のパーフルオロアルコキシ基または塩素原子を表す)。

【0029】

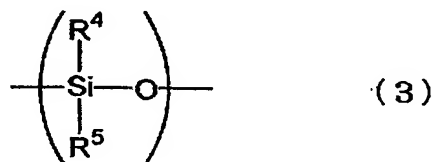
また、前記含フッ素共重合体(A)は、前記構造単位(A2)としてフェノール性水酸基を含有する単量体から導かれる構造単位を含有することが好ましい。

【0030】

さらに、前記含フッ素共重合体(A)は、ケイ素原子、特に下記式(3)で表されるシロキサン構造を含有することが好ましい。

【0031】

【化9】



【0032】

(式中、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン化アルキル基または炭素数6～20のアリール基を表す。)

【0033】

本発明に用いられる分子中にフッ素原子を有する共重合体(A)は、たとえば、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体から選択される少なくとも1種の単量体(a1)と、水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシ基含有単量体から選択される少なくとも1種の単量体(a2)と、必要に応じて、ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ)アクリルアミドおよび不飽和ニトリルから選択される少なくとも1種の単量体(a3)と

を共重合させることによって製造することができる。また、共重合の際に反応性乳化剤を使用してもよい。



## 【0034】

また、前記含フッ素共重合体 (A) は、ケイ素原子、特にシロキサン構造を含有する単量体 (a 4) をさらに反応させることによって、ケイ素含有する含フッ素共重合体 (A) を製造することができる。

## (a 1) 単量体:

本発明に用いられる単量体 (a 1) は、重合性不飽和二重結合と少なくとも 1 個のフッ素原子とを有する化合物であって、たとえば、含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体が挙げられる。

## 【0035】

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステルとしては、たとえば、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル (メタ) アクリレートが挙げられる。

## 【0036】

フルオロオレフィンとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンが挙げられる。

## 【0037】

フルオロオレフィン誘導体としては、たとえば、メチルトリフルオロビニルエーテル、エチルトリフルオロビニルエーテルなどのアルキルパーフルオロビニルエーテル類; メトキシエチルトリフルオロビニルエーテル、エトキシエチルトリフルオロビニルエーテルなどのアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテル類; パーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ (ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ (イソブチルビニルエーテル) などのパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 類; パーフルオロ (プロポキシプロピルビニルエーテル) などのパーフルオロ (アルコキシアルキルビニルエーテル) 類が挙げられる。

## 【0038】

これらの化合物は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

## 【0039】

このような単量体 (a 1) から導かれる構造単位 (A 1) は、含フッ素共重合体 (A) 中に、通常 1~90 重量%、好ましくは 5~85 重量%、さらに好ましくは 10~70 重量%の量で含まれることが望ましい。前記構造単位 (A 1) の割合が上記下限未満では、得られる含フッ素共重合体 (A) 中のフッ素含有量が過少となりやすく、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の防汚性が十分ではないことがある。前記構造単位 (A 1) の割合が上記上限を超えると、得られる含フッ素共重合体 (A) の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の透明性および基材への密着性が小さいものとなることがある。

## (a 2) 単量体:

本発明に用いられる単量体 (a 2) は、前記単量体 (a 1) と共重合可能な単量体であって、水酸基、エポキシ基およびカルボキシル基から選択させる少なくとも 1 種の置換基を含有する単量体である。

## 【0040】

水酸基含有単量体としては、たとえば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニルエーテル類; ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどの水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル類; p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、o-イソプロペニルフェノールなどのフェノール性水酸基含有単量体が挙げられる。

## 【0041】

また本発明では、前記ヒドロキシスチレン類の水酸基をたとえば t-ブチル基またはアセトキシ基などで保護した単量体を使用して含フッ素共重合体 (A) を製造することもできる。具体的には、単量体 (a 1) と水酸基を保護したヒドロキシスチレン類とを共重合した後、得られた共重合体を酸触媒下での脱保護などの公知の方法で脱保護することによ

って、ヒドロキシスチレンから導かれる構造単位を含有する含フッ素共重合体 (A) が得られる。

#### 【0042】

エポキシ基含有単量体としては、たとえば、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有ビニルエーテル類；グリシジル (メタ) アクリレートなどのエポキシ基含有 (メタ) アクリル酸エステル類が挙げられる。

カルボキシル基含有単量体としては、たとえば、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸類が挙げられる。

#### 【0043】

これらの化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0044】

このような単量体 (a2) から導かれる構造単位 (A2) は、含フッ素共重合体 (A) 中に、通常2～80重量%、好ましくは5～75重量%、さらに好ましくは10～60重量%の量で含まれることが望ましい。前記構造単位 (A2) の割合が、上記下限未満では感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング性が十分ではなく、上記上限を超えると感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐水性低下が懸念される。

#### (a3) 単量体:

本発明に用いられる単量体 (a3) は、前記単量体 (a1) および/または (a2) と共重合可能な単量体であれば特に制限されないが、たとえば、ビニル化合物、(メタ) アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸エステル、(メタ) アクリルアミドおよび不飽和ニトリルが挙げられる。

#### 【0045】

ビニル化合物としては、たとえば、

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類もしくはシクロアルキルビニルエーテル類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸などのカルボン酸ビニルエステル類；

エチレン、プロピレン、イソブテンなどの $\alpha$ -オレフィン類；

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジイソプロペニルベンゼン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、p-メトキシスチレン、N,N-ジメチル-p-アミノスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどのビニル芳香族化合物が挙げられる。

#### 【0046】

(メタ) アクリル酸エステルとしては、たとえば、

メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート

などのアルキル(メタ)アクリレート類;

フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレート類;

メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類;

ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類;

ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類;

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート類;

ベンジル(メタ)アクリレート;

テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートが挙げられる。

#### 【0047】

(メタ)アクリルアミドとしては、たとえば、アクリロイルモルホリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、tert-オクチル(メタ)アクリルアミド、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

#### 【0048】

不飽和カルボン酸エステルとしては、たとえば、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルが挙げられる。

#### 【0049】

不飽和ニトリルとしては、たとえば、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロメチルアクリロニトリル、 $\alpha$ -メトキシアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリルが挙げられる。

#### 【0050】

これらの化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0051】

このような単量体(a3)から導かれる構造単位(A3)は、含フッ素共重合体(A)中に、通常1~90重量%、好ましくは5~80重量%、さらに好ましくは10~70重量%の量で含まれることが望ましい。前記構造単位(A3)の割合が、上記下限未満では使用できる溶剤の種類が限定されることがあり、上記上限を超えると感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング性が十分ではなく、また硬化して得られる硬化物の耐水性の低下が懸念される。

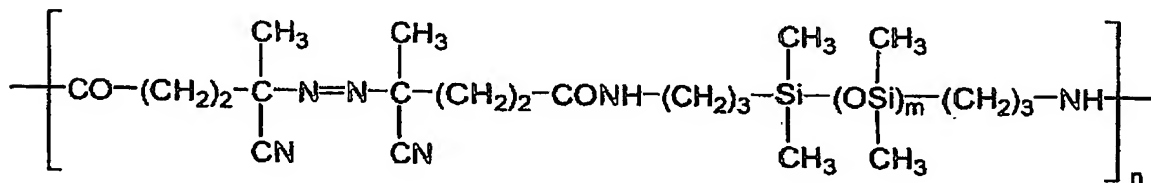
(a4)単量体:

本発明に用いられる単量体(a4)は、ケイ素原子を含有し、前記単量体(a1)~(a3)の少なくとも1種の単量体と共重合可能な単量体であれば特に制限されないが、含

フッ素共重合体 (A) にシロキサン構造を導入できる化合物が好ましく、たとえば、アゾ基含有ポリシロキサン化合物が挙げられる。このアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、 $-N=N-$ で示される熱解裂が容易なアゾ基を含有する化合物であり、たとえば、特開平6-93100号公報に記載された方法により製造することのできるものである。具体的には、下記の構造を有する化合物が挙げられる。

【0052】

【化10】



【0053】

(式中、 $m$ は0または1～200の整数であり、 $n$ は1～50の整数である。)

【0054】

また、市販品として、「VPS-0501」、「VPS-1001」(以上、和光純薬工業社製)などが使用できる。

【0055】

なお、このアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、熱ラジカル発生剤でもあり、含フッ素共重合体 (A) を得るための共重合反応において重合開始剤としても作用する。この場合、このアゾ基含有ポリシロキサン化合物とその他のラジカル重合開始剤とを併用してもよい。

【0056】

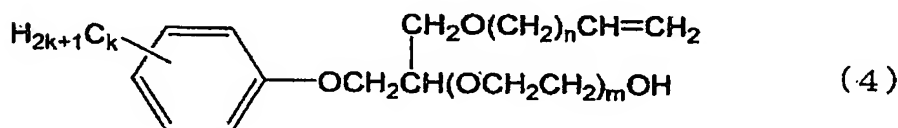
前記シロキサン構造は、含フッ素共重合体 (A) 中に、通常0～20重量%、好ましくは0.1～15重量%、さらに好ましくは0.1～10重量%の量で含まれることが望ましい。シロキサン構造の割合が、上記下限未満では感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の防汚性が十分でないことがあり、上記上限を超えると感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の基材への密着性が低下したり、コート材塗布時にハジキなどが発生し易くなる。

反応性乳化剤:

本発明で用いられる含フッ素共重合体 (A) は反応性乳化剤から導かれる構造単位 (A5) を含有していてもよい。反応性乳化剤として、ノニオン性反応性乳化剤を用いることが好ましい。ノニオン性反応性乳化剤としては、たとえば、下記式 (4) で表される化合物が挙げられる。

【0057】

【化11】



【0058】

(式中、 $k=1\sim 20$ 、 $m=0\sim 4$ 、 $n=3\sim 50$ である。)

【0059】

本発明では、このノニオン性反応性乳化剤として、たとえば、「アデカリアソープNE-5」、「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-30」、「アデカリアソープNE-40」(以上、旭電化工業社製)など市販品を使用することができる。

【0060】

前記構造単位 (A5) は、含フッ素共重合体 (A) 中に、通常 0~10 重量%、好ましくは 0.01~5 重量%、さらに好ましくは 0.05~2 重量%の量で含まれることが望ましい。構造単位 (A5) の割合が、上記範囲内にあると、感光性含フッ素樹脂組成物を塗布剤として使用する場合に良好な塗布性およびレベリング性を得ることができる。構造単位 (A5) の割合が、上記下限未満では前記塗布剤を塗布する際にハジキなどが発生することがあり、上記上限を超えると得られる感光性含フッ素樹脂組成物が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

(含フッ素共重合体 (A) の重合)

本発明に用いられる含フッ素共重合体 (A) は前記単量体 (a1) および (a2) と、必要に応じて単量体 (a3) および/または (a4) を用いて合成することができる。また、必要に応じて反応性乳化剤を使用してもよい。単量体 (a1) ~ (a4) の好ましい組み合わせとしては下記の組み合わせが挙げられる。

(1) 単量体 (a1) と (a2) の組み合わせ:

たとえば、

フロロオレフィン/水酸基含有ビニルエーテル、  
フロロオレフィン/エポキシ基含有ビニルエーテル、  
フロロオレフィン/不飽和カルボン酸、  
フロロオレフィンおよびパーフロロ (アルキルビニルエーテル) /水酸基含有ビニルエーテル、

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル、  
含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/フェノール性水酸基含有単量体、  
含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/エポキシ基含有 (メタ) アクリル酸エステル、  
含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/不飽和カルボン酸、  
含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルおよび不飽和カルボン酸、

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/フェノール性水酸基含有単量体および不飽和カルボン酸  
が挙げられる。

(2) 単量体 (a1) と (a2) と (a3) の組み合わせ:

たとえば、

フロロオレフィン/水酸基含有ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、  
フロロオレフィン/エポキシ基含有ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、  
フロロオレフィン/不飽和カルボン酸/アルキルビニルエーテル、  
フロロオレフィンおよびパーフロロ (アルキルビニルエーテル) /水酸基含有ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル/ (メタ) アクリル酸エステル、

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/フェノール性水酸基含有単量体/ (メタ) アクリル酸エステル、

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/エポキシ基含有 (メタ) アクリル酸エステル/ (メタ) アクリル酸エステル、

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/不飽和カルボン酸/ (メタ) アクリル酸エステル、

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルおよび不飽和カルボン酸/ (メタ) アクリル酸エステル、

含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル/フェノール性水酸基含有単量体および不飽和カルボン酸/ (メタ) アクリル酸エステル  
が挙げられる。

(3) 単量体 (a1) と (a2) と (a4) の組み合わせ:

たとえば、

フロロオレフィン／水酸基含有ビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、  
フロロオレフィン／エポキシ基含有ビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィン／不飽和カルボン酸／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、  
フロロオレフィンおよびパーフロロ（アルキルビニルエーテル）／水酸基含有ビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルおよび不飽和カルボン酸／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体および不飽和カルボン酸／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン  
が挙げられる。

（４）単量体（a 1）と（a 2）と（a 3）と（a 4）の組み合わせ：

たとえば、

フロロオレフィン／水酸基含有ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィン／エポキシ基含有ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィン／不飽和カルボン酸／アルキルビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

フロロオレフィンおよびパーフロロ（アルキルビニルエーテル）／水酸基含有ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル／（メタ）アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体／（メタ）アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル／（メタ）アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸／（メタ）アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルおよび不飽和カルボン酸／（メタ）アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン、

含フッ素（メタ）アクリル酸エステル／フェノール性水酸基含有単量体および不飽和カルボン酸／（メタ）アクリル酸エステル／アゾ基含有ポリジメチルシロキサン  
が挙げられる。

#### 【0061】

本発明に用いられる含フッ素共重合体（A）は、ラジカル重合開始剤を用いる重合方法であれば、乳化重合、懸濁重合、塊状重合または溶液重合のいずれの重合方法でも重合することができる。重合操作形式は、回分式、半連続式または連続式などの操作形式から適宜選択することができる。重合条件は特に制限されるものではないが、たとえば、50～200℃の範囲の温度で、1～100時間の重合時間で重合することが好ましい。

## 【0062】

前記ラジカル重合開始剤としては、たとえば、

アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；

メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；

過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；

ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類；

tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類；

アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系化合物類；

過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類が挙げられる。

## 【0063】

また、前記含フッ素共重合体(A)は、溶媒を用いて重合することが好ましい。このとき使用できる溶媒としては、たとえば、

酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；

テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；

トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。

## 【0064】

また、必要に応じて、アルコール類、脂肪族炭化水素類などを混合して使用してもよい。

## 【0065】

上記重合方法により得られる、含フッ素共重合体(A)を含む反応溶液は、そのまま感光性含フッ素樹脂組成物の原料として使用することもできるが、この反応溶液を適宜の後処理した後、使用してもよい。この後処理として、たとえば、再沈殿処理を実施した後、精製された含フッ素共重合体(A)を溶剤に溶解する処理を実施することができる。前記再沈殿処理としては、たとえば、アルコールなどの含フッ素共重合体(A)の不溶化溶剤に反応溶液を滴下して、含フッ素共重合体(A)を凝固させる精製処理が挙げられる。また、前記後処理として、得られた反応溶液からの残留モノマー除去を実施してもよい。

## 【0066】

本発明に用いられる含フッ素共重合体(A)の分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定した、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、通常200,000以下、好ましくは5,000~100,000である。重量平均分子量が小さすぎると、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性や伸びなどの物性が低下し、大きすぎると感光性含フッ素樹脂組成物中の他の成分との相溶性が低下したり、感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング特性が低下することがある。本発明では、含フッ素共重合体(A)は、感光性含フッ素樹脂組成物の総量に対して、5~70重量%、好ましくは10~60重量%の量で用いられる。

(B) 分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物：

本発明に用いられる、分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物(以下、「架橋剤(B)」という)は、含フッ素共重合体(A)および/または後述するフェノール樹脂(E)と反応して硬化物を形成できる化合物である。

## 【0067】



このような架橋剤 (B) としては、たとえば、(ポリ) メチロール化メラミン、(ポリ) メチロール化グリコールウリル、(ポリ) メチロール化ベンゾグアナミン、(ポリ) メチロール化ウレアなどの活性メチロール基の全部または一部をアルキルエーテル化した含窒素化合物が挙げられる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0068】

前記架橋剤 (B) は、分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物の一部が自己縮合したオリゴマー成分を含有していてもよい。

【0069】

架橋剤 (B) の具体例としては、ヘキサメトキシメチル化メラミン、ヘキサブトキシメチル化メラミン、テトラメトキシメチル化グリコールウリル、テトラブトキシメチル化グリコールウリルなどが挙げられ、これらの架橋剤は1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0070】

この架橋剤 (B) は、前記含フッ素共重合体 (A) とフェノール樹脂 (E) との合計量 100 重量部に対して、1~200 重量部、好ましくは 5~100 重量部の量で用いられる。架橋剤 (B) の配合量が上記下限未満では露光による感光性含フッ素樹脂組成物の硬化が不十分になり、また、感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング特性が低下したり、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐擦傷性が低下したりすることがあり、上記上限を越えると感光性含フッ素樹脂組成物の解像性が低下することがある。

(C) 光感应性酸発生剤:

本発明に用いられる光感应性酸発生剤 (C) は、放射線などの照射により酸を発生する化合物であり、この酸の触媒作用により架橋剤 (B) 中のアルキルエーテル基と、含フッ素共重合体 (A) および/またはフェノール樹脂 (E) 中のフェノール環とが脱アルコール反応を伴って架橋することによってネガ型のパターンを形成することができる。

【0071】

光感应性酸発生剤 (C) は、放射線などの照射により酸を発生する化合物であれば特に限定されないが、たとえば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物が挙げられる。

【0072】

オニウム塩化合物としては、たとえばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩などが挙げられる。このようなオニウム塩のうち、具体的には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4,7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートなどが好ましい。

【0073】

ハロゲン含有化合物としては、たとえばハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物などが挙げられる。このようなハロゲン含有化合物のうち、具体的には、1,10-ジプロモ-n-デカン、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、スチリル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどの s-トリアジン誘導体が好ましい。



## 【0074】

ジアゾケトン化合物としては、たとえば1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。このようなジアゾケトン化合物のうち、具体的には、フェノール類の1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化合物が好ましい。

## 【0075】

スルホン化合物としては、たとえば $\beta$ -ケトスルホン化合物、 $\beta$ -スルホニルスルホン化合物およびこれらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物が挙げられる。このようなスルホン化合物のうち、具体的には、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェナシルスルホニル)メタンなどが好ましい。

## 【0076】

スルホン酸化合物としては、たとえばアルキルスルホン酸エステル類、ハロアルキルスルホン酸エステル類、アリールスルホン酸エステル類、イミノスルホネート類などが挙げられる。このようなスルホン酸化合物のうち、具体的には、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジル *p*-トルエンスルホネートなどが好ましい。

## 【0077】

スルホニイミド化合物としては、具体的には、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、*N*-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミドなどが挙げられる。

## 【0078】

ジアゾメタン化合物としては、具体的には、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。

## 【0079】

このような酸発生剤(C)は、1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。また、酸発生剤(C)の配合量は、感光性含フッ素樹脂組成物の感度、解像度、パターン形状などを確保する観点から、含フッ素共重合体(A)とフェノール樹脂(E)との合計量100重量部に対して、通常0. 1~10重量部、好ましくは0. 3~5重量部が望ましい。この場合、酸発生剤(C)の配合量が上記下限未満では感光性含フッ素樹脂組成物の硬化が不十分になり、耐熱性が低下することがあり、上記上限を超えると、感光性含フッ素樹脂組成物の放射線に対する透明性が低下し、パターン形状の劣化を招くことがある。

## (D) 溶剤:

本発明に用いられる溶剤(D)は、感光性含フッ素樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節したりするために添加される。このような溶剤(D)は、本発明の目的を損なわない有機溶媒であれば特に限定されないが、たとえば、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類;

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類;

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピ

レングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；

ブチルカルビトール等のカルビトール類；

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；

酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

γ-ブチロラクン等のラクトン類が挙げられる。

#### 【0080】

これらの溶媒(D)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(E) フェノール樹脂：

本発明では、前記含フッ素共重合体(A)のアルカリ溶解性が不十分な場合には、フェノール樹脂(E)を併用することができる。このようなフェノール樹脂(E)としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその共重合体、低分子フェノール化合物などが挙げられる。このようなフェノール樹脂(E)の配合量は、感光性含フッ素樹脂組成物が十分なアルカリ溶解性を発現するように適宜決定することができる。具体的には、前記含フッ素共重合体(A)100重量部に対してフェノール樹脂(E)を0~200重量部の範囲で用いることができる。その結果、感光性含フッ素樹脂組成物のパターンニング性が向上する。

(F) エポキシ化合物：

本発明では、さらにオキシラン環含有化合物(以下、「エポキシ化合物(F)」という。)を使用することもできる。エポキシ化合物(F)はオキシラン環を分子内に含有しているものであれば特に制限されないが、具体的には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ化合物(F)は、前記含フッ素共重合体(A)とフェノール樹脂(E)の合計量100重量部に対して、1~100重量部の量で用いることができる。その結果、塗膜の硬度や耐久性が向上する。

その他添加剤：

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、金属酸化物微粒子、架橋微粒子、密着助剤、増感剤、レベリング剤、着色剤などその他の添加剤を含有していてもよい。

#### 【0081】

本発明では、金属酸化物微粒子および架橋微粒子は、通常5~500nm径、好ましくは10~100nm径のものが使用される。これら微粒子の配合量は、含フッ素共重合体(A)と架橋剤(B)の合計量100重量部に対して、0~50重量部が好ましい。前記微粒子の配合量が50重量部を越えると塗膜の強度、耐熱性が低下したり、感光性含フッ素樹脂組成物中の他の成分との相溶性が低下する。

#### 【0082】

金属酸化物粒子としては、たとえば、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CdFeO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{LaRhO}_3$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{CdP}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAsP}$ 、 $\text{InGaAlP}$ 、 $\text{AlGaAs}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{InAs}$ 、 $\text{PbSe}$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlGaAs}$ 、 $\text{Al(OH)}$

)<sub>3</sub>、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Sn-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgF}$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Co-FeO}_x$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Ba}$ フェライト、 $\text{SmCO}_5$ 、 $\text{YCO}_5$ 、 $\text{CeCO}_5$ 、 $\text{PrCO}_5$ 、 $\text{Sm}_2\text{CO}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Al}_4\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 $\text{SiN}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Sb-SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnB}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{B}$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrSiO}_4$ 、 $\text{ZnSb}$ 、 $\text{PbTe}$ 、 $\text{GeSi}$ 、 $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\beta\text{-B}$ 、 $\text{BaC}$ 、 $\text{BP}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  (ルチル型、アナターゼ型)、 $\text{TiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Zr}_2\text{SiO}_4$ 、 $2\text{MgO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$ 、 $\text{Mg}$ フェライト、 $\text{Ni}$ フェライト、 $\text{Ni-Zn}$ フェライト、 $\text{Li}$ フェライト、 $\text{Sr}$ フェライトなどが挙げられる。このような金属酸化物粒子を使用することにより、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜の屈折率などの光学特性制御、誘電率や絶縁性、導電性などの電気特性を制御することができる。

【0083】

架橋微粒子は、たとえばラジカル重合性モノマーを乳化重合することにより得ることができる。具体的には、たとえば、スチレン/ジビニルベンゼン共重合体、(メタ)アクリル酸エステル/多官能(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

【0084】

本発明に用いられる密着助剤としては、たとえば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの各種シランカップリング剤などが挙げられる。これら密着助剤を使用することにより、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜のタック性および基材との密着性が向上する。

(感光性含フッ素樹脂組成物)

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、前記含フッ素共重合体(A)、架橋剤(B)、光感应性酸発生剤(C)および溶剤(D)と、必要に応じてフェノール樹脂(E)、エポキシ化合物(F)、反応性乳化剤およびその他添加剤を含有する。このような感光性含フッ素樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、撥水性油成分や指紋などの付着防止あるいは拭き取り性に優れているとともに熱衝撃性、密着性等の特性に優れている。さらに、前記感光性含フッ素樹脂組成物はアルカリ現像によるパターンニング性に優れている。

【0085】

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物は、上記特性を有することから、ディスプレイ、半導体素子などの表面保護膜として好適に使用することができる。

【0086】

<感光性含フッ素樹脂硬化物(防汚性膜)>

(防汚性膜の製造方法)

本発明に係る防汚性膜は、前記感光性含フッ素樹脂組成物を用いて、たとえば、以下の方法により製造することができる。

【0087】

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物を、支持体(樹脂付き銅箔、銅張り積層板、金属スパッタ膜を付けたシリコンウエハーやアルミナ基板、ガラス板、プラスチック板など)に塗工し、乾燥して溶剤などを揮発させて塗膜を形成する。その後、所望のマスクパターンを介して露光し、加熱処理(以下、この加熱処理を「PEB」という。)を施して含フ

ッ素共重合体 (A) と架橋剤 (B) との反応を促進させる。次いで、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することにより所望のパターンを得る。さらに、防汚特性を発現させるために加熱処理を施して硬化膜 (防汚性膜) を得る。パターンニングが不要の場合はマスクなしで全面露光し加熱処理してもよい。

【0088】

前記感光性含フッ素樹脂組成物を支持体に塗工する方法としては、たとえば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、またはスピンコート法などの塗布方法を用いることができる。また、塗布の厚さは、塗布手段、組成物溶液の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。

【0089】

露光に用いられる放射線としては、たとえば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線ステッパー、i線ステッパーなどの紫外線や電子線、レーザー光線などが挙げられ、露光量は使用する光源や樹脂膜厚などによって適宜決定されるが、たとえば高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、樹脂膜厚  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  では、 $1, 000 \sim 50, 000 \text{ J/m}^2$  程度が好ましい。

【0090】

前記露光後、光感应性酸発生剤 (C) から発生した酸により、含フッ素共重合体 (A) と架橋剤 (B) との硬化反応を促進させるために、露光後加熱 (PEB) 処理を行う。その条件は感光性含フッ素樹脂組成物の配合量や樹脂膜厚などによって適宜決定されるが、通常  $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $80 \sim 120^\circ\text{C}$  で、 $1 \sim 60$  分程度が好ましい。

【0091】

その後、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することによって所望のパターンが形成される。現像方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法などが挙げられ、現像条件としては通常、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 10$  分程度が好ましい。なお、アルカリ性現像液で現像した後は、水で洗浄し、乾燥する。

【0092】

前記アルカリ性現像液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどのアルカリ性化合物を濃度が  $1 \sim 10$  重量%程度になるように水に溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。前記アルカリ性水溶液には、たとえば、メタノール、エタノールなどの水溶性の有機溶剤や界面活性剤などを適量添加することもできる。

【0093】

さらに、現像後に絶縁膜としての特性を十分に発現させるために、加熱処理を行って感光性含フッ素樹脂組成物を十分に硬化させることが好ましい。硬化条件は特に制限されるものではないが、硬化膜の用途に応じて、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲の温度で、 $30$  分  $\sim 10$  時間程度加熱し、感光性含フッ素樹脂組成物を硬化させることが好ましい。

【0094】

また、感光性含フッ素樹脂組成物の硬化を十分に進行させたり、得られたパターン形状の変形を防止するために、2段階で加熱してもよい。たとえば、第1段階では、 $50 \sim 120^\circ\text{C}$  の範囲の温度で、 $5$  分  $\sim 2$  時間程度加熱し、さらに第2段階では、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲の温度で、 $10$  分  $\sim 10$  時間程度加熱して硬化させる。

【0095】

前記加熱処理では、ホットプレート、オープン、赤外線炉などを加熱設備として使用することができる。

(防汚性膜および防汚性物品)

本発明に係る防汚性膜は、前記感光性含フッ素樹脂組成物を用いて、たとえば上記製造方法により得られるものであって、撥水性油成分や指紋などの付着防止あるいは拭き取り性に優れているとともに熱衝撃性、密着性等の特性に優れている。

【0096】

また、本発明に係る防汚性物品は、前記防汚性膜を表面に有する物品であり、たとえば

、CRT、PDPおよびLCD等のディスプレイ、タッチパネル、半導体素子、指紋読み取りセンサーなどが挙げられる。

【実施例1】

【0097】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における「部」は特に断りのない限り重量部を意味する。

【0098】

まず、実施例および比較例で実施した硬化物の各特性の評価方法について説明する。

＜評価方法＞

防汚性：

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートした後、ホットプレートで110℃、3分間加熱し、2μm厚の均一な塗膜を作製した。その後、アライナーを用い、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長350nmにおける露光量が5,000J/m<sup>2</sup>となるように上記塗膜に照射した。次いで、ホットプレートで110℃、3分間加熱（露光後加熱：PEB）し、対流式オーブンで180℃、1時間加熱して硬化膜を得た。

【0099】

得られた硬化膜の対純水接触角を測定した。また、マジックインキおよび指紋の拭き取り性を下記基準で評価した。

（拭き取り性試験）

得られた硬化膜の表面にマジックインキまたは指紋を付着させ、この硬化膜の表面をキムワイプ（十條キンバリー社製）を用いて擦った。マジックインキまたは指紋を拭き取れた回数により拭き取り性を評価した。

【0100】

AA：1回で拭き取れたもの

A：2～5回で拭き取れたもの

B：5～10回で拭き取れたもの

C：10回以上で拭き取れたもの、または完全には拭き取れなかったもの

耐擦傷性：

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートし、防汚性評価サンプルと同様にして硬化膜を作製した。得られた硬化膜の表面を、500g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて#0000スチールウールを10往復させた後、硬化膜表面の傷の有無を観察した。

【0101】

AA：硬化膜の剥離や傷の発生が認められなかったもの

A：硬化膜の表面に筋状の傷が僅かに発生したもの

B：硬化膜の表面に筋状の傷が多数発生したもの

C：硬化膜が剥離したもの

密着性：

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートし、防汚性評価サンプルと同様にして硬化膜を作製した。得られた硬化膜をコートしたウエハー（以下、「試験基板」という）をPCT試験機（タバイエスベック（株）社製）に投入し、121℃/100%RHの条件で168時間処理した。その後、試験基板を基盤の目テープ法（JISK5400；10×10マス、1マスは1mm×1mm）に準拠してクロスカット試験を行い、全マス目に対する試験後も硬化膜が剥離しなかったマス目の割合により密着性を確認した。

熱衝撃性：

6インチのシリコンウエハーに感光性樹脂組成物をスピコートし、防汚性評価サンプルと同様にして硬化膜を作製した。得られた硬化膜をコートしたウエハーを冷熱衝撃試験

器（タバイエスベック（株）社製）で $-55^{\circ}\text{C}/30\text{分}\sim 150^{\circ}\text{C}/30\text{分}$ を1サイクルとして耐性試験を行った。硬化膜にクラックなどの欠陥が発生するまでのサイクル数を確認した。

解像性:

6インチのシリコンエウハーに感光性樹脂組成物をスピンコートし、ホットプレートで $110^{\circ}\text{C}$ 、3分間加熱し、 $2\mu\text{m}$ 厚の均一な塗膜を作製した。その後、アライナー（Sus Microtec社製 MA-150）を用い、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長 $350\text{nm}$ における露光量が $3,000\sim 6,000\text{J}/\text{m}^2$ となるように上記塗膜に照射した。次いで、ホットプレートで $110^{\circ}\text{C}$ 、3分間加熱（PEB）した後、PEB後の塗膜を有するウエハーを2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液に $23^{\circ}\text{C}$ で90秒間浸漬して現像した。得られたパターンの最小寸法を解像度とした。

【0102】

次に、実施例および比較例で用いた各原料について説明する。

<含フッ素共重合体（A）>

（合成例1）

内容積1.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内を窒素ガスで十分置換した後、メチルイソブチルケトン $375\text{g}$ 、エチルビニルエーテル（EVE） $39.2\text{g}$ 、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル（HEVE） $47.9\text{g}$ 、さらにノニオン性反応性乳化剤としてアデカリアソープNE-30（旭電化工業社製） $50.0\text{g}$ 、連鎖移動剤として4-イソプロピリデン-1-メチルシクロヘキセン-1を $5.0\text{g}$ 、アゾ基含有ポリシロキサンとしてVPS-0501（和光純薬工業社製） $2.5\text{g}$ および重合開始剤としてジラウロイルパーオキサイド（LPO） $12.5\text{g}$ を仕込んだ。次いで、ヘキサフロロプロピレン（HFP） $196.64\text{g}$ を仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が $75^{\circ}\text{C}$ に達した時点での圧力は $9.0\times 10^5\text{Pa}$ を示した。そのまま攪拌しながら $75^{\circ}\text{C}$ で13時間反応を継続した。その後、圧力が $6.1\times 10^5\text{Pa}$ に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。そのままの状態室温まで放置した後、未反応モノマーを放出させてオートクレーブを開放しポリマー溶液を得た。このポリマー溶液中の不揮発分濃度（有効成分濃度）は、ポリマー溶液をアルミ皿上で $150^{\circ}\text{C}$ 、5分間乾燥させて測定した結果、 $33.1\%$ であった。

【0103】

得られたポリマー溶液をメタノール/水混合溶剤に投入しポリマーを析出させた後、メタノール/水混合溶剤にて洗浄し、 $50^{\circ}\text{C}$ にて真空乾燥し、 $157\text{g}$ の含フッ素共重合体を得た。

【0104】

次いで、内容積0.5リットルの攪拌機付きガラス製反応器にこの含フッ素共重合体を $120\text{g}$ 、メチルブチルケトン $180\text{g}$ 、無水トリメリト酸 $43.5\text{g}$ 、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド $1.0\text{g}$ を仕込み、昇温を開始した。そのまま攪拌しながら $110^{\circ}\text{C}$ で2時間反応を継続し、カルボキシル基を有する含フッ素共重合体（以下、含フッ素共重合体（A-1）という）を合成した。この含フッ素共重合体（A-1）をテトラヒドロフラン（THF）に溶解して $0.5\%$ 溶液を調製し、この溶液を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算による数平均分子量（ $M_n$ ）を求めたところ $7,600$ であった。

（合成例2）

内容積1.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内を窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル $810\text{g}$ 、エチルビニルエーテル（EVE） $102.6\text{g}$ 、クロトン酸（CA） $81.6\text{g}$ を仕込み、さらにアゾ基含有ポリシロキサンとしてVPS-0501（和光純薬工業社製） $2.5\text{g}$ および重合開始剤としてジラウロイルパーオキサイド（LPO） $16.2\text{g}$ を仕込んだ。次いでヘキサフロロプロピレン（HFP） $351.064\text{g}$ を仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が $70^{\circ}\text{C}$ に達した時点で

の圧力は  $7.6 \times 10^5$  Pa を示した。そのまま攪拌しながら  $70^\circ\text{C}$  で 12 時間反応を継続した。その後、圧力が  $6.3 \times 10^5$  Pa に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。そのままの状態室温まで放置した後、未反応モノマーを放出させてオートクレーブを開放しポリマー溶液を得た。このポリマー溶液中の不揮発分濃度（有効成分濃度）は、ポリマー溶液をアルミ皿上で  $150^\circ\text{C}$ 、5 分間乾燥させて測定した結果、21.1% であった。

## 【0105】

得られたポリマー溶液を水に投入しポリマーを析出させた後、水で洗浄し、 $50^\circ\text{C}$  にて真空乾燥を行って 240 g の含フッ素共重合体（以下、「含フッ素共重合体（A-2）」という）を得た。この含フッ素共重合体（A-2）について合成例 1 と同様に数平均分子量（ $M_n$ ）を求めたところ 1,800 であった。

## （合成例 3）

内容積 0.5 リットルの攪拌機付きガラス製反応器内を窒素ガスで十分置換した後、酢酸ブチル 150 g、2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（FA-108：大阪有機化学工業（株）製）18 g、エチルアクリレート（EA）28 g、イソボルニルアクリレート（IBOA）9 g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（HOA-HH：共栄社化学（株）製）45 g を仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）5.0 g を仕込み、昇温を開始した。そのまま攪拌しながら  $75^\circ\text{C}$  で 6 時間、さらに  $100^\circ\text{C}$  に昇温して 1 時間反応を継続した後、反応器を水冷して反応を停止させた。このポリマー溶液中の不揮発分濃度（有効成分濃度）は、ポリマー溶液をアルミ皿上で  $175^\circ\text{C}$ 、10 分間乾燥させて測定した結果、40.8% であった。

## 【0106】

さらに減圧下で溶剤を留去し 97.5 g の含フッ素共重合体（以下、「含フッ素共重合体（A-3）」という）を得た。この含フッ素共重合体（A-3）について合成例 1 と同様に数平均分子量（ $M_n$ ）を求めたところ 8,000 であった。

## （合成例 4）

2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（FA-108：大阪有機化学工業（株）製）18 g、エチルアクリレート（EA）28 g、イソボルニルアクリレート（IBOA）9 g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（HOA-HH：共栄社化学（株）製）45 g の替わりに、2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（FA-108：大阪有機化学工業（株）製）18 g、エチルアクリレート（EA）28 g、イソボルニルアクリレート（IBOA）9 g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（HOA-HH：共栄社化学（株）製）45 g、アゾ基含有ポリシロキサンとして VPS-0501（和光純薬工業社製）1.0 g を用いた以外は、合成例 3 と同様に数平均分子量（ $M_n$ ）を求めたところ 9,000 であった。

## 【0107】

さらに減圧下で溶剤を留去し 98 g の含フッ素共重合体（以下、「含フッ素共重合体（A-4）」という）を得た。この含フッ素共重合体（A-4）について合成例 1 と同様に数平均分子量（ $M_n$ ）を求めたところ 9,000 であった。

## （合成例 5）

2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（FA-108：大阪有機化学工業（株）製）18 g、エチルアクリレート（EA）28 g、イソボルニルアクリレート（IBOA）9 g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（HOA-HH：共栄社化学（株）製）45 g の替わりに、2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（FA-108：大阪有機化学工業（株）製）18 g、エチルアクリレート（EA）18 g、イソボルニルアクリレート（IBOA）9 g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（HOA-HH：共栄社化学（株）製）45 g、2-イソプロペニルフェノール（PIPE）10 g を用いた以外は、合成例 4 と同様に数平均分子量（ $M_n$ ）を求めたところ 99 g の含フッ素共重合体を得た。



体（以下、「含フッ素共重合体（A-5）」という）を得た。この含フッ素共重合体（A-5）について合成例1と同様にして数平均分子量（M<sub>n</sub>）を求めたところ8,000であった。

（合成例6）

2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（FA-108：大阪有機化学工業（株）製）18g、エチルアクリレート（EA）28g、イソボルニルアクリレート（IBOA）9g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（HOA-HH：共栄社化学（株）製）45gの替わりに、エチルアクリレート（EA）46g、イソボルニルアクリレート（IBOA）9g、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（HOA-HH：共栄社化学（株）製）45gを用いた以外は、合成例3と同様にして99gの共重合体（以下、「共重合体（A-6）」という）を得た。この含フッ素共重合体（A-6）について合成例1と同様にして数平均分子量（M<sub>n</sub>）を求めたところ10,500であった。

＜架橋剤（B）＞

B1：ヘキサメトキシメチルメラミン（三井サイテック（株）製、  
商品名：サイメル300）

B2：テトラメトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、  
商品名：サイメル1174）

＜酸発生剤（C）＞

C1：4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリ  
フルオロメタンスルホネート

C2：スチリルービス（トリクロロメチル）-s-トリアジン

＜溶剤（D）＞

D1：乳酸エチル

＜フェノール樹脂（E）＞

E1：ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）（丸善石油化学（株）社製、  
商品名：マルカリンカーS-2P）

＜エポキシ樹脂（F）＞

F1：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、  
商品名：EP-828）

＜その他添加剤（G）＞

G1：酸化チタン粒子

＜感光性含フッ素樹脂組成物の調製と評価＞

＜実施例1～9＞

表1に示す割合で、含フッ素共重合体（A）、架橋剤（B）、酸発生剤（C）、および必要に応じてフェノール樹脂（E）、エポキシ樹脂（F）、その他添加剤（G）を溶剤（D）に溶解し、感光性含フッ素樹脂組成物を調製した。

【0108】

この組成物の特性を上記評価方法にしたがって測定した。得られた結果を表2に示す。

＜比較例1＞

表1に示す割合で、共重合体（A6）、架橋剤（B）、酸発生剤（C）、フェノール樹脂（E）を溶剤（D）に溶解し、感光性樹脂組成物を調製した。

【0109】

この組成物の特性を上記評価方法にしたがって測定した。得られた結果を表2に示す。

【0110】



【表1】

表1

	共重合体(A) 種類/部	架橋剤(B) 種類/部	酸発生剤(C) 種類/部	溶剤(D) 種類/部	フェニル樹脂(E) 種類/部	エポキシ化合物(F) 種類/部	その他添加剤(G) 種類/部
実施例1	A-1/100	B1/100	C1/8	D1/380	-	-	-
実施例2	A-2/100	B1/100	C2/8	D1/380	-	-	-
実施例3	A-3/100	B1/150	C1/10	D1/480	-	-	-
実施例4	A-4/100	B1/150	C1/10	D1/480	-	-	-
実施例5	A-4/100	B2/150	C1/10	D1/480	-	-	-
実施例6	A-4/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	-	-
実施例7	A-5/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	-	-
実施例8	A-5/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	F1/25	-
実施例9	A-5/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	-	G1/30
比較例1	A-6/100	B1/125	C1/10	D1/480	E1/25	-	-

【0111】

【表 2】

表2

	防汚性			耐擦傷製	密着性	熱衝撃性 (サイクル)	解像性 ( $\mu\text{m}$ )
	マジックインキ	指紋	水接触角				
実施例1	AA	AA	107°	A	100/100	900	5
実施例2	AA	A	102°	A	100/100	800	5
実施例3	A	A	101°	A	100/100	1000	5
実施例4	AA	AA	107°	A	100/100	1000	5
実施例5	AA	AA	105°	A	100/100	1000	2
実施例6	AA	AA	102°	A	100/100	1000	2
実施例7	AA	AA	102°	A	100/100	1000	2
実施例8	AA	A	101°	AA	100/100	1000	2
実施例9	AA	A	100°	AA	100/100	1000	5
比較例1	C	C	85°	B	100/100	1000	5

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明に係る感光性含フッ素樹脂組成物を用いて電子機器などの表面に保護膜を形成することによって、電子機器などの表面を機械的損傷などから保護するだけでなく、電子機器などの表面への撥水性油成分や指紋などの付着を防止でき、また撥水性油成分や指紋などが付着した場合には容易に拭き取ることが可能となり、たとえば、ディスプレイでは指紋などの付着による視認性の低下を防ぐことができ、半導体素子では付着成分による誤動作を防ぐことができる。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 撥水性油成分や指紋などの付着防止および拭き取り特性（防汚性）に優れ、かつ熱衝撃性、密着性等の特性に優れた硬化物、およびそのような硬化物を容易に得るための感光性含フッ素樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 含フッ素共重合体、(B) 分子中にアルキルエーテル化されたアミノ基を少なくとも2つ以上有する化合物、(C) 光感応性酸発生剤、および(D) 溶剤を含有する感光性含フッ素樹脂組成物であって、前記含フッ素共重合体(A)が、(A1) 含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、フルオロオレフィンおよびフルオロオレフィン誘導体から選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位と、(A2) 水酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体およびカルボキシル基含有単量体から選択される少なくとも1種の単量体から導かれる構造単位とを含有する共重合体である感光性含フッ素樹脂組成物。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 J521-10530  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-272331  
【補正をする者】  
【識別番号】 000004178  
【氏名又は名称】 J S R 株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100081994  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
【氏名】 西川 昭  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
【氏名】 嶋田 遵生子  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
【氏名】 横山 健一  
【その他】 本件特許出願に関し、発明者を「西川昭」、「嶋田遵生子」および「横山健一」の3名で出願致しました。しかしながら、発明者である「横山健一」の氏名の欄において、「横山健一」であるにもかかわらず、「横山建一」と記載して出願致しました。これは錯誤によるものでありますので、発明者「横山健一」の「氏名」の欄を訂正致します。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-272331
受付番号	50301461257
書類名	手続補正書
担当官	小松 清 1905
作成日	平成15年 9月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 9月 3日
【補正をする者】	
【識別番号】	000004178
【住所又は居所】	東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号
【氏名又は名称】	J S R 株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100081994
【住所又は居所】	東京都品川区西五反田七丁目 13 番 6 号 五反田 山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 俊一郎

特願 2 0 0 3 - 2 7 2 3 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 J S R 株式会社